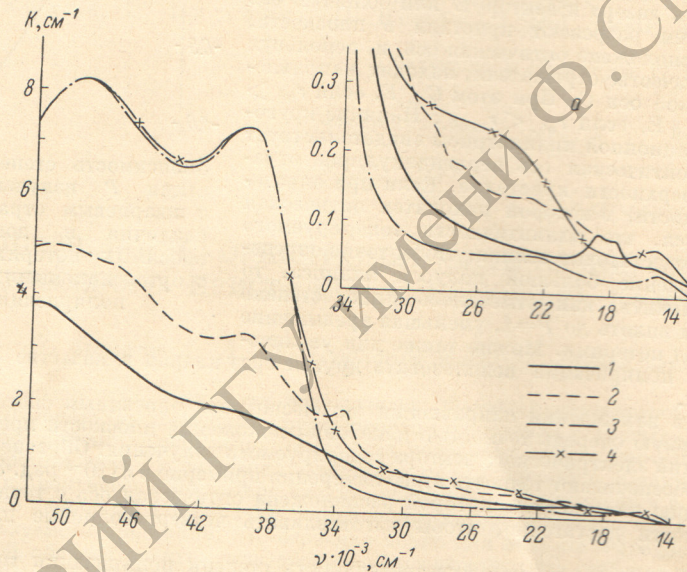


## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК И ОБЛУЧЕНИЯ НА СПЕКТРЫ КОБАЛЬТА В КОРУНДЕ

Т. С. Бессонова, М. П. Станиславский и В. Я. Хаимов-Мальков

Имеющиеся в настоящее время литературные данные по оптическим и парамагнитным спектрам ионов кобальта в решетке  $Al_2O_3$  свидетельствуют о том, что кобальт может входить в корунд в различных валентных состояниях в зависимости от окислительно-восстановительных условий выращивания или отжига кристаллов. Расчеты и экспериментальные результаты, устанавливающие положение полос оптического поглощения  $Co^{3+}$  (6) и  $Co^{2+}$  (6) в корунде, приведены в работах [1-4], причем в [4] отмечается, что замещение  $Al^{3+}$  на  $Co^{2+}$  идет с образованием кислородной вакансии в качестве компенсатора недостающего положительного заряда.

В настоящей работе исследовались радиационные и оптические характеристики кристаллов Со-корунда, прошедших термообработки в различных средах и подвергнутых воздействию ионизирующей радиации. Объектами исследования служили образцы корунда с номинальной концентрацией кобальта от 0.05 до 0.3 вес.%, синтези-



Спектры поглощения кристаллов корунда, содержащих сотые доли вес.% Со.

а — для кристаллов максимальной толщины. 1 — после отжига в вакууме; 2 — после облучения образцов, отожженных в вакууме; 3 — после отжига в кислороде; 4 — после повторного облучения.

рованные методом Вернейля и имевшие толщину от 0.1 до 0.65 см. С выращенными кристаллами проводились последовательно следующие обработки: отжиг в вакууме (2220 К, 40 ч,  $10^{-5}$  тор), облучение электронами (8 Мэв, мощность дозы  $\sim 10^4$  рад·с $^{-1}$ , доза  $10^8$  рад, температура при облучении  $\sim 300$  К), отжиг в кислороде (1820 К, 150 ч, 760 тор), повторное облучение электронами (при тех же условиях).

До облучения у образцов изучались спектры и кинетика радиoluminesценции (РЛ) при возбуждении электронами с энергией  $\sim 0.24$  Мэв (мощность дозы  $\sim 0.3$  рад·с $^{-1}$ ), после облучения — кривые термовысвечивания (ТВ) при нагреве до  $\sim 650$  К. Спектры поглощения для обыкновенной волны регистрировались в области  $13\ 000 \div 52\ 000$  см $^{-1}$  после каждой из перечисленных обработок и после измерения ТВ.

Наблюдавшиеся в Со-корунде после различных обработок полосы оптического поглощения (см. рисунок) можно разбить на несколько групп (см. таблицу) и сопоставить им центры окраски определенного типа. Полосы  $\sim 22\ 800$  и  $15\ 000$  см $^{-1}$ , возникающие после отжига в  $O_2$  или после облучения образцов, отожженных в вакууме, согласно литературным данным [1-4], принадлежат ионам  $Co^{3+}$  (6). Зеленая окраска у образцов Со-корунда, термообработанных в кислороде, также характерна для  $Co^{3+}$  (6). В одну группу с вышеуказанными полосами поглощения можно объединить полосы  $49\ 000$  и  $\sim 40\ 000$  см $^{-1}$ , появляющиеся и исчезающие синхронно с полосами  $Co^{3+}$  (6).

Вторая группа, состоящая из полосы с тройным максимумом  $18\ 800$ ,  $18\ 000$  и  $15\ 500$  см $^{-1}$ , а также поглощение в области  $32\ 000 \div 34\ 000$  см $^{-1}$  наблюдаются только в спектрах образцов, отожженных в вакууме, и связаны, по-видимому, с наличием



кобальта в восстановленном состоянии. Мы полагаем, что полоса с тройным максимумом принадлежит ионам  $\text{Co}^{2+}$  (4). Известно, что тетраэдрально координированный кобальт имеет также оптический переход в ближней ИК области [5]. Проведенная проверка показала, что действительно, полосе с тройным максимумом в видимой области ( $15\,500 \div 18\,800 \text{ см}^{-1}$ ) сопутствует сложная полоса в районе  $6400 \div 8000 \text{ см}^{-1}$ , наибольшее поглощение в которой приходится на  $6500 \text{ см}^{-1}$ . Характер и положение обеих групп полос близки к данным для  $\text{Co}^{2+}$  (4) в других кристаллах [5]. На это же указывает голубая окраска образцов корунда, отожженных в вакууме. Возникновение голубой окраски сопровождается выпадением первичной мелкодисперсной фазы. В тонких образцах выпадает также вторичная фаза в виде металлического кобальта, декорирующая слои роста. После отжига в  $\text{O}_2$  обе фазы распадаются.

Полосу  $\sim 51\,000 \text{ см}^{-1}$  можно приписать компенсатору заряда двухвалентного кобальта, например, кислородной вакансии. Наличие этой полосы наблюдалось нами в корунде и с другими двухвалентными примесями. Поглощение в этой полосе снижается после отжига в  $\text{O}_2$ . К третьей группе относятся узкая полоса  $33\,750 \text{ см}^{-1}$  и сопутствующее ей с длинноволновой стороны поглощение с тонкой структурой, а также полоса  $\sim 47\,000 \text{ см}^{-1}$ . Эти полосы возникают только после облучения образцов, термообработанных в вакууме. Интерпретация этой группы полос поглощения представляется нам пока неоднозначной. Узкие полосы могут быть связаны либо с захватом заряда на уровне ассоциата из двухвалентной примеси и близко расположенного дефекта структуры (например, компенсатора заряда), либо с локализацией дырки на ближайшем искаженном окружении двухвалентной примеси. Не исключено также, что узкие полосы обусловлены ионами кобальта, находящимися в тетраэдрическом окружении.

Исходя из произведенной классификации полос поглощения, можно заключить, что в процессе термообработки состояние примеси кобальта проходит через несколько стадий. В сильно восстановленных образцах кобальт выпадает в металлическую фазу, вместе с тем в этих же образцах имеется незначительное количество  $\text{Co}^{2+}$  (4), и  $\text{Co}^{3+}$  (6). Причем возможно, что  $\text{Co}^{2+}$  (4) находится как в тетраэдрических пустотах решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и в решетке выпавшей первичной фазы, которая может быть, например, кобальтовой шпинелью. После отжига в  $\text{O}_2$  практически весь кобальт последовательно переходит в трехвалентное состояние. По-видимому, в вакуумных кристаллах имеется и  $\text{Co}^{2+}$  (6), который при облучении переходит в  $\text{Co}^{3+}$  (6), однако, судя по всему, силы осцилляторов полос поглощения  $\text{Co}^{2+}$  (6) очень малы, так как мы их не наблюдали.

В исследованных нами спектрах РЛ не имеется никаких новых полос и линий по сравнению с номинально чистым лейкосапфиром [6]. При регистрации интенсивности свечения РЛ во всем спектре выяснилось, что кинетика изменения выхода РЛ в процессе облучения зависит от предварительной термообработки. У кристаллов, отожженных в вакууме, наблюдалось плавное увеличение выхода РЛ от некоторой начальной величины до насыщения, причем интенсивность РЛ тем меньше, чем больше концентрация кобальта. После отжига в  $\text{O}_2$  интенсивность РЛ несколько увеличилась, а кинетика разгорания стала аномальной, как это наблюдалось нами у «чистого» лейкосапфира, термообработанного в вакууме [6].

Кривые ТВ отожженных в вакууме образцов, кроме пиков, вызванных наличием следов посторонних примесей, содержат характерные для Со-корунда пики при 438 и 551 К, которые, однако, не коррелируют с температурой разрушения наведенных облучением центров окраски. Поглощение облученных после вакуумного отжига образцов возвращается к исходному при нагреве до температуры  $\sim 900 \text{ К}$ . Исчезновение же

Усредненные значения частот поглощения в Со-корунде

Вид образцовки	$\nu(10^4, \text{ см}^{-1})$	
	~	~
Отжиг в вакууме Облучение образцов, отожженных в вакууме Отжиг в кислороде Облучение образцов, отожженных в кислороде	~15	15 15
	15.5	
	18 18	
	18.8 18.8	
	~20.5	
	~23	22.87
	~27	22—28
	~28.5	
	30.5	
	~32	
	34—32 33.75	
	39 39.5	40 40
~47		
~49 49		
51.5 ~51		



наведенной окраски в образцах, облученных после отжига в  $O_2$ , сопровождается термолюминесценцией при 456 К. Интенсивность ТВ во всех случаях у образцов Со-корунда существенно ниже, чем у «чистого» лейкосапфира.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что наличие в корунде кобальта в восстановленном состоянии приводит к образованию ловушек вторичных электронов, которые не имеют оптического поглощения в регистрируемой области, но проявляются на кривых ТВ. Возникновение при введении кобальта в решетку  $Al_2O_3$  новых уровней захвата изменяет кинетику разгорания и уменьшает интенсивность РЛ в полосах свечения, присущих исходным кристаллам лейкосапфира.

### Литература

- [1] D. S. McClure, J. Chem. Phys., 36, 2757, 1962.
- [2] R. Müller, Hs. N. Günthard, J. Chem. Phys., 44, 369, 1966.
- [3] С. В. Грум-Гржимайло. Сб. «Спектроскопия кристаллов», 156. Изд. «Наука», М., 1966.
- [4] J. J. Rasmussen, W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., 53, 436, 1970.
- [5] О. Н. Бокша, С. В. Грум-Гржимайло. Исследование оптических спектров кристаллов с ионами группы железа при комнатной и низких температурах. 23. Изд. «Наука», М., 1972.
- [6] Т. С. Бессонова, М. П. Станиславский, В. И. Туманов, В. Я. Хаимов-Мальков. Опт. и спектр., 37, 279, 1974.

Поступило в Редакцию 15 апреля 1975 г.

УДК 539.184.01

## ЛОКАЛИЗАЦИЯ 4f-ЭЛЕКТРОНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕРМА В КОНФИГУРАЦИИ $4d^9 4f$ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ $N_{IV, V}$

С. А. Кучас, А. В. Каросене и Р. И. Каразя

Использование одного набора одноэлектронных радиальных волновых функций для всех термов данной конфигурации при расчете различных атомных величин обычно является обоснованным упрощением [1]. Однако возможные исключения: в [2] получено заметное различие локализаций  $d$ -электрона в зависимости от терма в изоэлектронных рядах  $Ag I$  и  $Kr I$   $np^6 n'd$  и  $f$ -электрона в случае  $La IV$   $4d^9 4f$ . Для конфигураций типа  $nl^{4l+1} n' (l+1)$  ( $l=p, d$ ) характерна сильная дисперсия коэффициентов при обменном интеграле электростатического взаимодействия  $G_1(nl, n' (l+1))$ , однако изучавшиеся в [2] атомы и ионы не отличаются резким коллапсом  $n' (l+1)$ -оболочки, в результате чего изменение среднего расстояния электронов от ядра в зависимости от терма составляло только  $1 \div 2$  а. е.

Коллапс электронной оболочки связан с существованием центробежного члена в эффективном потенциале, вследствие которого потенциал может принимать форму двух ям с барьером между ними. При определенном значении  $Z$  локализация радиальной волновой функции изменяется скачкообразно — ее основной максимум перемещается из внешней потенциальной ямы во внутреннюю.

Как следует из работы [3], при увеличении степени ионизации эффективный потенциальный барьер уменьшается и исчезает, а вместе с этим уменьшается и скачок среднего расстояния электрона при коллапсе. Поэтому коллапс должен быть наиболее резко выражен в нейтральных атомах.

Более сильной, чем в [2], зависимости от терма в конфигурации  $nl^{4l+1} n' l'$  следует ожидать для нейтральных атомов с  $d$ - и особенно  $f$ -электронами (при  $l'=3$  центробежный член больше, чем при  $l'=2$ ). Поэтому интерес представляет изучение локализации  $4f$ -электрона в конфигурации  $4d^9 4f$  при нескольких первых степенях ионизации атомов с коллапсирующей  $4f$ -оболочкой. В связи с дальнейшим использованием этих результатов для интерпретации спектров поглощения  $N_{IV, V}$  изучается зависимость для  $^1P$ -,  $^3P$ -,  $^3D$ -термов.

Среднее расстояние  $4f$ -электрона  $r_{4f}$ , полученное в результате решения уравнений Хартри—Фока, зависящих от терма (ХФ-т), для нейтральных Cs, Ba, La и Ce в случае  $^1P$ -терма (коэффициенты при  $G_1(4d, 4f)$  которого сильно выделяются среди других) примерно на 16 а. е. больше, чем для  $^3P$ -,  $^3D$ -термов изучаемой конфигурации, что объясняется локализацией соответствующих радиальных волновых функций  $4f$ -электрона в различных потенциальных ямах: функции  $^3P$ ,  $^3D$  уже коллапсировали во внутреннюю потенциальную яму, в то время как максимум  $P(4f|P|r)$  еще находится во внешней потенциальной яме. В случае конфигураций с электроном  $6s$  или  $5d$  их электростатическое взаимодействие с другими открытыми оболочками усреднялось ввиду его меньшей величины по сравнению с зависящим от терма взаимодействием между оболочками  $4d^9$  и  $4f$ .